

УДК 661. 666

Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук,

М.А. ПАНАСЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ»

О.И. ЗЕЛЕНСКИЙ, аспирант, УХИН

В.Ю. БАКЛАН, канд. техн. наук, ОНУ им. И. И. Мечникова

УГЛЕРОДНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА БЕСКИСЛОРОДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ НОВООБРАЗОВАНИЙ В УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Розглянуто типи вуглецевих наноструктур, які використовуються для синтезу нановолокон в порах вуглець графітових матеріалів для підвищення їх фізико-механічних властивостей

Types of carbon nanostructures used for synthesis of nanofibers in pores of carbon-graphite materials for increase of their physico-mechanical characteristics have been considered.

Синтез наноразмерных и микронных новообразований из гелей происходит при очень низких температурах [1].

Термодинамически установлено [2], что в системе Si – O₂ – C синтез возможен, начиная с 550 °С благодаря наличию в системе самых малых количеств (P_{SiO} = 10⁻¹⁹) монооксида кремния. Прекурсором углерода может быть любое углеродсодержащее вещество или соединение. Размер прекурсора углерода, служащего подложкой для паров монооксида кремния, определяет размер синтезирующегося соединения. В технологии конструкционной керамики и углеродсодержащих огнеупоров с использованием элементов золь-гель процесса достаточно легко создать условия для самоорганизации структур матриц и создания нанореакторов для синтеза наноразмерных частиц и нитевидных кристаллов в них.

Углерод известен в виде алмаза, графита, углей, сажи, кокса, углеродных волокон, пека, углеродных частиц, фуллеренов, нанотрубок и других разновидностей. Но не все они могут быть использованы в керамической технологии для энергосберегающих технологий синтеза тугоплавких наноразмерных новообразований.

Для ускорения синтеза нановолокон в порах углеграфитовых материалов нами предложено использовать в качестве углеродного прекурсора атомарный углерод, образующийся в результате термодеструкции гелей, и нанотрубки, полученные различными методами из разных источников углеродных наноструктур [3].

За рубежом интенсивно ведутся работы по получению нанотрубок из угля в дуговом разряде [4] и методом CVD (осаждение из газовой фазы) [5], нанотрубок и фуллеренов C_{60} и C_{70} из бурого угля [6], двустенных [7] и одностенных нанотрубок [8]. Установлено, что свойства органической части угля и сопутствующих элементов его минеральной части играют важную роль в формировании нанотрубок [9]. Установлено [10], что из пека и кокса можно получить одностенные нанотрубки, но в меньших количествах, чем из графита.

При использовании золь-гель связующего в технологии углеграфитовых изделий из смеси пека и связующего также синтезируются новообразования в виде волокна на стенках пор (рис. 1), но пористость углеграфитовых образцов на золь-гель связующих практически не снижается (табл. 1), что связано с недостаточным уплотнением масс на основе антрацита и графита при прессовании.

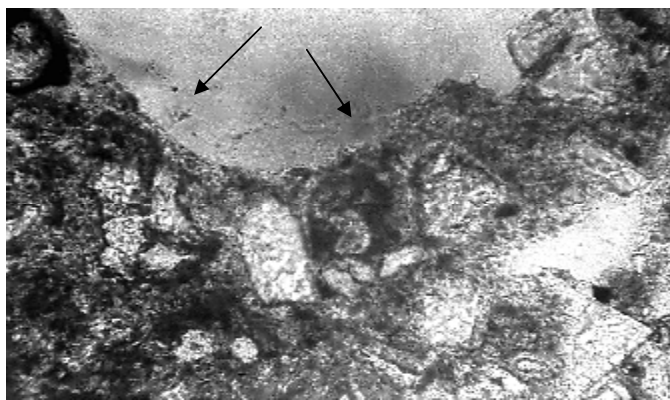


Рис. 1. Синтез новообразований

Для синтеза бескислородных новообразований в углеграфитовых материалах нами использованы нанотрубки из твердых коксохимических продуктов [3, 11] и из графитированных электродов [12].

Содержание углеграфитовых наноструктур в продуктах коксования и в углеродных отложениях различное (табл. 2, 3).

Типы наноструктур, выделяемых из коксохимических продуктов также различны (рис. 2). Виды углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов его термической обработки (рис. 3), представлены двухфазными оболочными наночастицами разной формы.

Таблица 1

Физико-механические свойства углеграфитовых изделий до
и после пропитки в золь-гель связующем

	№ образца	Пористость, %	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
До пропитки	1	36,43	27,51	1,32
	2	38,30	29,82	1,30
	3	38,29	29,22	1,31
После пропитки	4	33,76	24,35	1,39
	5	33,69	24,15	1,38
	6	33,11	24,11	1,37

Таблица 2

Содержание УНС в различных продуктах коксования

Наименование образца	Содержание УНС, % от массы образца
Доменный кокс	0,1
Смола каменноугольная	1,4
Каменноугольный пек среднетемпературный	1,0
Пековый кокс	1,3
Пыль УБВК	1,2
Пыль УСТК	0,4

Таблица 3

Содержание УНС в различных углеродных отложениях

Наименование образца	Содержание УНС, % от массы образца ^{**}
Катодный депозит	1,7
Пироуглерод коксовый	1,8
Пироуглерод пекококсовый	2,0

^{**} содержание УНС определяли упариванием суспензии

Пропиткой пористой керамики в золь-гель композициях достигают достаточного уплотнения для корундовой, кордиеритовой керамики и нитрид-кремниевых материалов [1 – 3].

При этом в зависимости от вида огнеупорного наполнителя образуется расплав, способствующий спеканию материалов, или происходит синтез раз-

личных новообразований: муллита, β -SiC, оксинитрида кремния и др., которые упрочняют керамическую матрицу.

Как показали исследования (табл. 1), пропитка углеграфитовых образцов золь-гель композициями не приводит к заметному снижению пористости материала, изначально имеющего высокую пористость ($30 \pm 3 \%$).

В шихте углеграфитовых материалов углеродсодержащими компонентами являются графит, антрацит и пек.

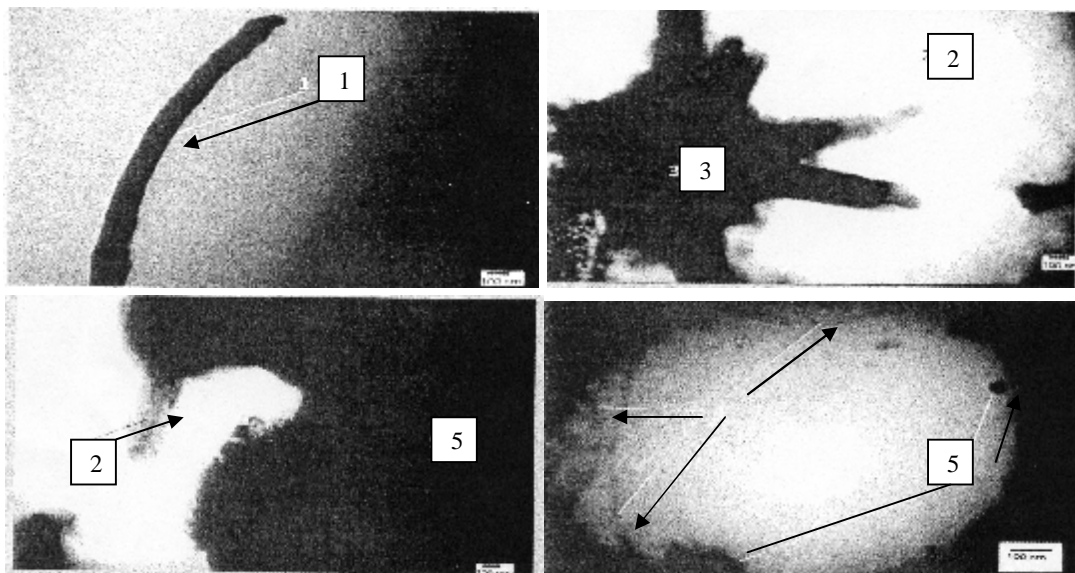


Рис. 2. Типы углеродных наноструктур, выделяемых из твердых коксохимических продуктов:

1 – наностержни, 2 – многослойные нанотрубки,
3 – наносферы, 4 – однослойные нанотрубки, 5 – частицы сажи

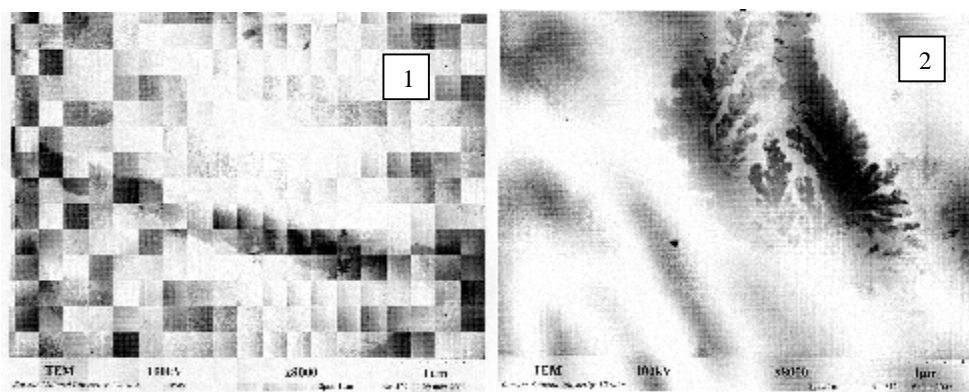


Рис. 3. Углеродные наночастицы из углей и продуктов его термической обработки:

1 – спиральная нанотрубка, 2 – двумерный фрактальный кластер

Как показали исследования [1, 2], в смесях пека с золь-гель композицией до 573 К превращения имеют идентичный характер независимо от среды и скорости подъема температуры и определяются в основном деструктивными процессами этилсиликатного геля. Причем, потери масс при 773 К практически идентичны во всех средах. После 773 К кривые ДТА также имеют идентичный характер (рис. 4).

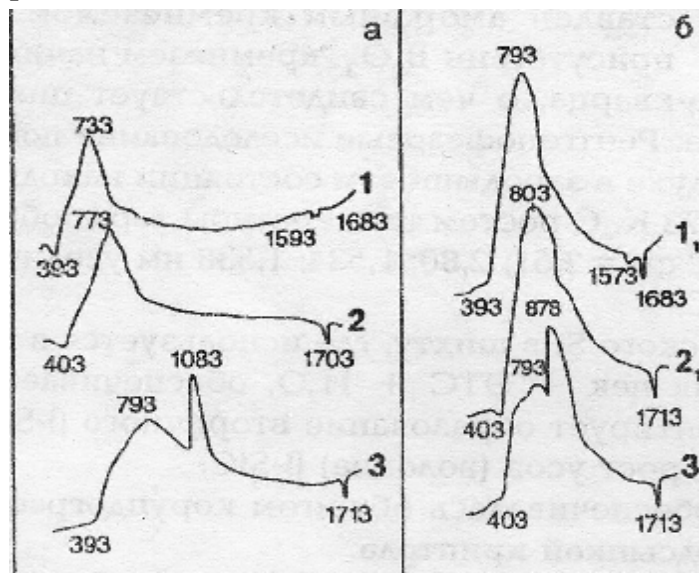


Рис. 4. Кривые ДТА смеси пека с этилсиликатом в разных средах при скорости подъема температуры термообработки, град/мин:

а – 5, б – 10.

Среда

в интервале: 293 – 773 К: 1 – воздух, 2 – воздух, 3 – аргон;

выше 773 К: 1 – аргон, 2 – азот, 3 – азот.

На всех кривых имеется эндотермический эффект, свидетельствующий об образовании в смеси пека с этилсиликатной связкой при нагревании расплава при температуре 1703 К – 1713 К.

Особенностью кривых ДТА в аргоне является наличие второго эндотермического эффекта при температурах 1573 К и 1683 К. При скорости подъема температуры 5 и 10 град/мин на кривой ДТА смеси пека с этилсиликатным гелем при 1083 К и 873 К наблюдаются экзотермические эффекты, что, вероятно, можно объяснить синтезом оксинитрида в смеси.

В азотной среде образуется оксинитрид в больших количествах. Поэтому потери массы после температуры 773 К меньше, чем в других случаях. Процессы деструкции смеси пека с золь-гель композицией в защитных сре-

дах в области 733 – 793 К имеют идентичный характер с превращениями на воздухе.

Потери массы в среде аргона меньше, чем в азоте. При повышении температуры обжига из расплава начинает расти β -SiC в виде волокна.

При температуре 1273 К из смеси пека с золь-гель связующим синтезируются частицы β -SiC размером в несколько микрон.

На контакте золь-гель связующего с чешуйками графита образуются диффузионные «мостики», из которых впоследствии синтезируется β -SiC (рис. 5). Размер синтезирующегося β -SiC также составляет несколько микрон. Именно такой синтез β -SiC может осуществляться при производстве изделий на пекоэтилсиликатных связках [1].

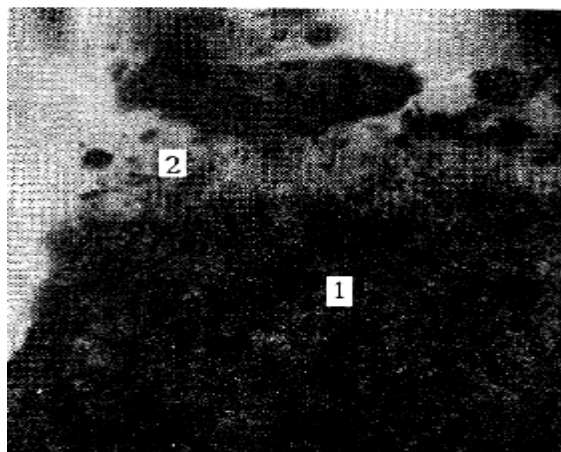


Рис. 5. Контакт этилсиликатной связки с чешуйкой графита – диффузионные «мостики» – в разрезе, нормальном по отношению к плоскости {0001} в иммерсии 1,489. Свет проходящий, увеличение 420 раз.
1 – графит, 2 – вторичный β -SiC

Учитывая то, что содержание углеродных наноструктур (табл. 2, 3) не более 2,0 % и их необходимо отмывать в дистиллированной воде, эту воду с добавкой УНС можно использовать для гидролиза ТЭОС и ЭТС при получении золь-гель композиций, из которых при термообработке должны синтезироваться бескислородные наноразмерные новообразования. Подтверждением этого является синтез SiC и Si_3N_4 новообразований в среде азота из смеси углеродных нанотрубок [12] и золь-гель связующего в матрице углеграфитового образца при спекании шихты из антрацита, графита, пека и золь-гель связующего с добавкой нанотрубок в количестве 0,01 % от массы образца. Внешний вид синтезированных образований представлен на рис. 6.

В данном случае углеродным прекурсором являются нанотрубки [12], полученные термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия. Продукты распыления включают наряду с частицами графита некоторое количество фуллеренов. В осадке находятся цилиндрические нанотрубки длиной более микрона и диаметром в несколько нанометров, поверхность трубок создана графитовыми слоями.

Прекурсор [12] смешивали с золь-гель композицией и в виде комплексного связующего вводили в смеси углеродсодержащих наполнителей.



Рис. 6. Синтез новообразований в поре углеграфитового материала при введении в шихту нанотрубок вместе с золь-гель композицией.

Список литературы: 1. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г.Д. Семченко. – Харьков: БИ. – 1997. – 144 с. 2. Семченко Г.Д. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей / [Г.Д. Семченко, А.В. Дуников, И.Н. Опрышко, Е.Е. Старолат] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 10. – С. 8 – 15. 3. Шмалько В.М. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей / [В.М. Шмалько, О.И. Зеленский, Н.В. Толмачев, Н.В. Шульга] // Углекхимический журнал. – 2009. – № 3 – 4. – С. 37 – 41. 4. Kiyama Yuuma. Direct Synthesis of Carbon Nanotube from Coal / Yuuma Kiyama, Ko Kidena, M. Masahiro // Nippon Energy Gakkai Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu. – 2005. – Vol. 42. – P. 105. – 106. 5. Pang L.S.K. Nanotubes from Coal / L.S.K. Pang, M.A. Wilson // Energy Fuels. – 1993. – Vol. 7 – P. 105 – 106. 6. Qiu J. Large-scale synthesis of high-quality Double-walled carbon nanotubes from Coal-based carbon rods in vacuum by arc discharge / J. Qiu, Y. Lia, Y. Wang, F. Wu // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2004. – № 49 (2) – P. 874 – 875. 7. Williams K. Single-wall carbon nanotubes from coal / K. Williams // Chemical Physics Letters. – Vol. 310. – Iss. 1 – 2. – P. 31 – 37. 8. Yu J. Coal and carbon nanotube production / J. Yu, J. Lucas, V. Strezov // Fuel. – 2003. – Vol. 82. – Iss. 15 – 17. – P. 2025 – 2032. 9. Maser W.K. Production of carbon nanotubes by CO₂-laser evaporation of various carbonaceous feedstock materials / [W.K. Maser, A.M. Benito, E. Munoz, Marta de Val G.] // Nanotechnology. – 2001. – № 12. – P. 147 – 151. 10. Сысун В.И. Фуллерены. Синтез, Методы получения. – Петрозаводск. – 2002. [http:// plasma. karelia. Ru /](http://plasma.karelia.ru/). 11. Зеленский О.И. Виды углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов его термической обработки / О.И. Зеленский. С.И. Богатыренко, В.М. Шмалько // Физико-химические основы формирования и модификации

микронаноструктур: межд. науч. конф., 21 – 23 октября 2009г.: сборник науч. трудов. – С. 66 – 69.
12. *Макоордей Ф.В.* Вуглецеві нанотрубки як каталізатори електровідновлення кисню / [Ф.В. Макоордей, В.Ю. Баклан, І.П. Колесникова, М.В. Умінський] // XVII Конференція по неорганічеській хімії, 14 сент., Львов, 2008.: тез. докл. – С. 20 – 23.

Поступила в редколлегию 12.05.09

УДК 622.734.621.926.3-9

В.П. НАДУТЫЙ, докт. техн. наук, ИГТМ НАН Украины

В.А. ОСТАПЕНКО, докт. техн. наук, ДГУ

В.В. СУХАРЕВ, аспирант, ИГТМ НАН Украины

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ НАЧАЛЬНОГО ЗАЩЕМЛЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ГОРНОЙ МАССЫ В КОНУСНОЙ ВНУТРИВАЛКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

У статті наведено приклад розрахунку мінімальної відстані між точками защемлення частинки гірської маси валками внутрішньовалкового конусного млина.

In article the example of calculation of the minimum distance between points of a jamming of a fragment of rock in conical grinding mills is resulted.

При попадании частиц горной массы в загрузочную камеру конусной внутривалковой мельницы происходит их транспортировка в камеру измельчения, которое начинается с момента защемления частиц между вращающимся конусом и корпусом или в процессе объемного сжатия группы частиц в рабочей камере. Поскольку наиболее крупные частицы первыми воспринимают разрушающую деформацию, то для определения условий разрушения возникла необходимость рассмотреть условия начального момента защемления. Данная задача является продолжением исследований по оценке распределения сил при измельчении частицы горной массы в рассматриваемых условиях с учетом влияния ее формы, сил трения и геометрии рабочей камеры [1 – 3]. Однако для решения задачи измельчения частицы необходимо установить геометрический параметр, характеризующий начало процесса деформирования частицы.

Поэтому целью работы является определение минимального расстояния между точками защемления частицы в валках внутривалковой конусной мельницы.